

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-253526

(43)Date of publication of application : 20.10.1988

(51)Int.Cl.

G11B 5/702

(21)Application number : 62-087196

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1987

(72)Inventor : YAMADA YASUYUKI
NAGAO MAKOTO
MORITA KAZUHIKO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the thermal deformation resistance of a nonmagnetic base and to improve the running durability of a recording medium by providing a nonmagnetic layer formed by incorporating specific fine particles and radiation polymerizable compd. therein and polymerizing the same by projection of radiations thereon between the base and magnetic layer.

CONSTITUTION: The nonmagnetic layer (under coating layer) consisting of a binder contg. the fine particle introduced from a silica sol and a compd. in which a (meth) acrylate compd. having a triazine ring occupies $\geq 45\text{wt.}\%$ is provided between the nonmagnetic base and the magnetic layer and this under coating layer is irradiated with the radiations. The magnetic layer is formed thereon. Such under coating layer is formed by adding the above-mentioned binder into, for example, the silica sol, coating the mixture on the base and evaporating the org. solvent in the sol. The uniform dispersion of the silica is thus attained quickly. The thermal deformation resistance of the base is enhanced by the curing of the under coating layer by the projection of the radiations to be executed thereafter. The sticking of the magnetic layers to the substrate, rolls, etc., is obviated in the case of disposing the magnetic layers on both faces. Operability is thus enhanced. The excellent running durability is thereby obtd. This medium is used not only for the thin metallic film type recording medium but for the coating type as well.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-253526

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月20日

G 11 B 5/702

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体

⑮ 特 願 昭62-87196

⑯ 出 願 昭62(1987)4月10日

⑰ 発 明 者 山 田 泰 之 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
⑱ 発 明 者 長 尾 信 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者 森 田 一 彦 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内
⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 非磁性支持体と磁性層との中間に結合剤と微粒子とを含有する非磁性層を設け、該非磁性層が放射線により照射されている磁気記録媒体において、該微粒子がシリカゾルから導入された微粒子であり且つ該結合剤の45重量%以上がトリアジン環を有する(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、磁気記録媒体、特に、高密度記録に適し、走行耐久性が改良された磁気記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

近年、開発が進められてきている高密度記録用磁気記録媒体においては磁気ヘッドと磁気テープとの間のいわゆる間隙損失を軽減させるため、磁

性層の表面性をより高度なものとするのが要求される。この目的のためには、磁性層の製造技術、すなわち磁性粒子の分散、塗布、表面成形技術などの改良により磁性層の表面性を向上させることが必要であると同時に、支持体の表面性を向上させることもまた必要となる。とくに、記録密度が高くなるにともない記録波長が小となることにより、厚み損失を逃がれるために磁性層を薄くする試みがなされてきている。それにより、支持体の表面性が磁性層の表面性に与える影響はますます大となってきている。

最近、さらに高密度記録を実現させるために、蒸着、スパッタリング等により、Co-Ni、Co-Cr、Fe-N等の強磁性金属薄膜を設けた磁気記録媒体も開発されつつあるが、磁性層が塗布型の磁性層にくらべてはるかに薄いので上記の問題はさらに増大している。

しかしながら磁気記録媒体に使用される支持体の表面性を向上させることは下記の理由から限界がある。つまり、製膜して巻き取る工程において、

フィルムの表面性が良いと搬送ローラーに対する摩擦抵抗が大となり、しばしば蛇行を起こしたり、シワが生じたりする。またフィルム間の摩擦抵抗が増大し巻き取りロールの形状にユガミが生じたりもする。

前記の背反する問題点の解決のために、これまでに種々の試みがなされてきている。たとえば特開昭53-109605には、支持体上に熱可塑性樹脂の微粒子を突出させ、その後溶剤にて溶解除去しその表面に磁性層を形成する方法が記載されている。

また、特公昭46-14555には、支持体上にポリアミド、ポリエステル等のポリマー溶液を塗布、乾燥させて、微小しわを形成し、その表面に磁性層を形成する方法が記載されている。特公昭47-6117には、支持体上に塗布するポリマーとして、ポリエステル等を使って、また特公昭50-38001には、熱可塑性ポリエステル等を使って、特公昭46-14555と同じように表面に微小しわを形成し、その表面に磁性層を

形成する方法が記載されている。

しかし、上述の4つの方法のいずれも、高密度記録用磁気記録媒体としての満足すべき特性を安定的に賦与しうるにはいたっていない。

本出願人は先に、上記問題を解決するために、放射線により重合可能な化合物と微粒子とを含有する非磁性層を支持体上に設け、紫外線照射した下塗層に磁性層を設けた磁気記録媒体を提案した(特開昭60-251510合公報)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記提案によって磁性層の表面性と耐久性にかなりの改良が見られたが、その走行耐久性が十分とは云えず、また下塗層(非磁性層)を設けた支持体の耐熱性に問題があり、特に支持体両面に蒸着、スパッタリング等によって金属薄膜を形成する場合に両面に下塗層を形成し、一方の面に蒸着、スパッタリング等によって磁性層を設ける場合にバック面の下塗層が基板やキャンの表面にはり付くという問題がある。また、この問題は塗布により磁性層を両面に設ける場合にも、磁性層を乾燥

後カレンダーロールによって表面処理する場合にバック面の下塗層(非磁性層)に生ずる。

従って、本発明の目的は走行耐久性が改良された磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の他の目的は支持体の耐熱変形性を改良し、支持体の両面に磁性層を設ける場合基板やロール等にはり付きを生じない下塗層を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記の目的を達成するために、下塗層(非磁性層)の放射線により重合可能な化合物と、微粒子について種々検討を重ね、同化合物として、トリアジン環を有する(メタ)アクリレート化合物、微粒子として、径が約18~250 μ mのシリカ(SiO₂)の微粒子を用いた場合、その目的を達成し得ることを見出した。しかしながら、シリカを固体粒子として用いる場合には分散しにくく、塗布液を作るのが困難であるか著しく時間がかかったが、シリカゾルの状態で用いることにより、短時間で均一に分布でき、上記目的

を達し得ることを見出し、本発明を達成した。

すなわち、本発明は非磁性支持体と磁性層との中間に結合剤と微粒子とを含有する非磁性層を設け、該非磁性層が放射線により照射されている磁気記録媒体において、該微粒子がシリカゾルから導入された微粒子であり且つ該結合剤の45重量%以上がトリアジン環を有する(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする磁気記録媒体である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は後記する如き、蒸着、スパッタリング等による強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体に適用することが好ましいが、塗布型の磁気記録媒体にも適用することができる。

本発明の非磁性層(下塗層)に使用される結合剤のうち、放射線照射により重合可能な化合物はトリアジン環を含む(メタ)アクリレート化合物であって、例えば、トリス(2-アクリロイロキシエチル)インシアヌレート、

上記化合物は単独で用いても２種以上用いてもよく、さらにまた他の共重合性化合物例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、オリゴエスル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレー

本発明の分散、調合、塗布の際に使用する有機溶媒としては、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢

本発明に用いられる微粒子としては、シリカゾル（ここではシリカゾルとは、有機溶媒中に不定形の無水ケイ酸（シリカ）微粒子が分散されたものをいう）から導入されるシリカ微粒子が用いられる。シリカ粒子の径としては18~250nm、好ましくは30~160nmである。このように微細なシリカは、前記したように固体粉末としてはバインダー塗布液に分散しにくい、例えばメタノール、イソプロピルアルコール、トルエン等

本発明の支持体の素材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレート等のポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート等のセルロース誘導体、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド等のプラスチック、さらにアルミニウム、またはその合金、銅、ガラス、セラミックス等が用いられる。

上記のように支持体に非磁性層を塗布した後に乾燥し、次いで放射線を照射して前記化合物を重合させる。

放射線としては電子線加速器による電子線や紫外線を用いることができる。

電子線加速器としてはスキヤニング方式、ダブルスキヤニング方式あるいはカーテンビーム方式ブロードビームカーテン方式などが採用できる。

電子線特性としては、加速電圧が100~1000 kV、好ましくは150~300 kVであり、吸収線量として1.0~20メガラッド、好ましくは2~10メガラッドである。加速電圧が100 kV以下の場合、エネルギーの透過量が不足し1000 kVを超えると重合に使われるエネルギー効率が低下し経済的でない。吸収線量として、1.0メガラッド以下では硬化反応が不十分で磁性層強度が得られず、20メガラッド以上になると、硬化に使用されるエネルギー効率が低下したり、被照射体が発熱し、特にプラスチック支持体に変形するので好ましくない。

成する方法が好ましい。真空槽内で膜を形成する方法とは希薄な気体あるいは真空中間中において析出させようという物質またはその化合物を蒸気あるいはイオン化した蒸気として基体となる支持体上に析出させる方法で真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相メッキ法等がこれに相当する。

さらに本発明において磁気記録層となるべき強磁性金属層としては鉄、コバルト、ニッケルその他の強磁性金属あるいはFe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Si、Fe-Rh、Co-P、Co-B、Co-Si、Co-V、Co-Y、Co-La、Co-Ce、Co-Pr、Co-Sm、Co-Pt、Co-Mn、Fe-Co-Ni、Co-Ni-P、Co-Ni-B、Co-Ni-Ag、Co-Ni-Na、Co-Ni-Ce、Co-Ni-Zn、Co-Ni-Cu、Co-Ni-W、Co-Ni-Re、Co-Sm-Cu等の強磁性合金を真空槽内で膜を形成する方法あるいはメッキ法によって薄膜状に形成せしめたも

なお、放射線として紫外線を用いる場合には、光重合開始剤として、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール等の芳香族ケトン族を添加する。添加量はバインダに対して1~10重量%である。

紫外線光源としては、水銀灯が用いられる。水銀灯は20~200 W/cmのランプを用い、速度0.3 m/分~2.0 m/分で使用される。基体と水銀灯との距離は一般に1~30 cmであることが好ましい。

上記のようにして形成された非磁性層上に蒸着、スパッタリング等によって強磁性金属薄膜からなる磁性層を設けるか、強磁性微粉末がバインダー中に分散した磁性層を塗設する。

本発明に適用される磁性金属薄膜の形成法は真空槽内で膜を形成する方法あるいはメッキ法によればよく、金属薄膜の形成速度の速いこと、製造工程が簡単であること、あるいは排液処理等の必要のないこと等の利点を有する真空槽内で膜を形

ので、その膜厚は磁気記録媒体として使用する場合0.05 μ m~2 μ mの範囲であり特に0.1 μ m~0.4 μ mが好ましい。

本発明で塗布型の磁性層に用いられる強磁性粉末としては、強磁性酸化鉄微粉末、Coドープの強磁性酸化鉄微粉末、強磁性二酸化クロム微粉末、強磁性合金粉末バリウムフェライトなどが使用できる。強磁性酸化鉄、二酸化クロムの針状比は、2/1~20/1程度、好ましくは5/1以上平均長は0.2~2.0 μ m程度の範囲が有効である。強磁性合金粉末は金属分が75 wt%以上であり、金属分の80 wt%以上が強磁性金属（即ち、Fe、Co、Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Co-Ni）で長径が約1.0 μ m以下の粒子である。

磁性層のバインダーとしては、一般に用いられる熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂又はこれらの混合物が使用できる。

これらを塗布するに用いる溶媒としては、非磁性層を塗布するに用いた前記溶媒から適宜選択し

特開昭 63-253526 (5)

て用いることができる。

また、本発明の磁性塗液には、潤滑剤、研磨剤、分散剤、帯電防止剤、防錆剤などの添加剤を加えてもよい。

なお、本発明の非磁性層及び磁性層は支持体の片面に設けてもよいし、また両面に設けてもよい。

〔實施例〕

以下、本発明をさらに具体的に説明する。

实施例 1

50 μm 厚のポリイミドベースの両面に次に示す処方の塗布液をそれぞれ乾燥厚が0.7 μm になるように塗布乾燥し、80 W/箱の水銀灯を用いUV照射を各面に3秒間づつ行い硬化させた。

成分

- (A) トリス (2 アクリロイロキシエチル) イソシアヌレート (メチルエチルケトン 10% 溶液)

X 重量部

- (B) ウレタンアクリレート分子量 8000
(メチルエチルケトン 10% 溶液)

Y 重疊部

てに保ちながら、DCマグネトロンスパッタ法で
パワー密度 3 W/cm^2 にて Co-Cr 膜を 2000
Å 厚に設けた。磁性膜形成後、サンプルの基板へ
のはり付き具合をしらべた。次に得られた Co-Cr
膜にパーフルオロポリエーテル系潤滑剤を $50 \sim 100$
Å 厚に塗布し、乾燥後、 3.5 時のフロッピー
ディスクに打ち抜き、走行耐久性テストを次の
ように行った。すなわち、 600 Hz 、 500 Hz
の記録再生を最外周トラックで行った。この場合、
ヘッド圧は 20 g 、雰囲気は 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ で
あった。

得られた結果を次表に示した。

試料	基板へのはり付き具合	走行耐久性
# 1	完全にはりついた	サンプル得られず
# 2	同上	同上
# 3	少しはりつきが見られた	60万バス
# 4	はりつきはみられなかった	100万バス以上
# 5	同上	同上
# 6	同上	同上

实施例 2

- (C) シリカゾル 固形分 10%、平均粒径 80 m μ

イソプロピノアルコール／メチルエチル

ケトン (1/1 Volt) 2重量部

- (D) ベンジルエチルケタール 4 頁量部

(成分) (量)	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6
(A) (x)	0	2 0	4 5	7 0	8 5	100
(B) (y)	100	8 0	5 5	3 0	1 5	0
(C) (z)	8	8	8	8	8	8
(D)	4	4	4	4	4	4

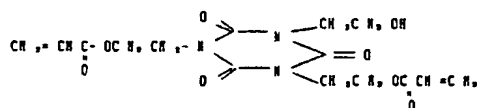
1、# 2： 比較試料

※ 3 ～ ※ 6 : 本発明の試料

得られたサンプル # 1 ~ # 6 について、片方の非磁性層上に次の方法でスパッタリングを行い Co-Cr の薄膜磁性層を設け、スパッタリング中の基板へのサンプルのバック面はり付き状態をテストした。

銅製の基板に上記下塗層を有するバック面を密着させてサンプルをはり付け、真空槽内にセットし、 3×10^{-2} torr に排気した後に 3×10^{-2} torr までアルゴンを導入した。基板温度を 170

実施例 1 における (A) 成分を次のものに変え、(C) 成分を 4 重量部に変え、且つ (D) 成分を添加せずに非磁性層を乾燥厚 $0.7 \mu\text{m}$ になるように面に塗布、乾燥した。



次いで、各面にそれぞれ加速電圧 150 kV 、
ビーム電流 5 mA で 5 Mrad の電子線照射を行っ
た。

得られたサンプルについて、実施例 1 と同様にスパッタリングによって C—C 膜を形成し、はり付き具合をしらべると共に、走行耐久性をしらべた。

特開昭63-253526(8)

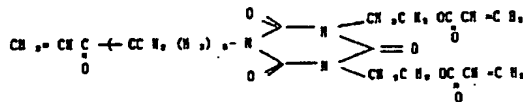
試料	基板へのはり付き具合	走行耐久性
# 7	完全にはりついた	サンプル得られず
# 8	同上	同上
# 9	一部はりついた	80万パス
#10	はり付きなし	100万パス以上
#11	同上	同上
#12	同上	同上

第 7、第 8：比較試料

49～412：本発明の試料

实施例 3

実施例 1 において、(A) 成分を次のものに変え且つ (C) 成分を 16 重量部に変えて同様に非磁性層を乾燥厚 $0.7 \mu\text{m}$ になるように両面に塗布、乾燥した。



手続修正

昭和63年 4月 1日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示
昭和62年特許国第87196号
2. 発明の名称
磁気記録媒体
3. 補正をする者
事件との関係：特許出願人
名称 (520) 富士写真フイルム株式会社
4. 代理人
住所 〒100 東京都千代田区麹町3丁目2番5号 麹町国ビル29階
麹町国ビル内郵便局私的箱第49号
三ツ又ビル地下第25号戸
電話 (581)-9001 (代表)
氏名 芥理士 (8107) 佐々木 秀房 (ほか3名)

5. 補正命令の日付： 自 発

6. 補正により増加する発明の数: 0

7. 補正の対象：
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容：
明細書の「発明の詳細な説明」の欄を次のように補正する。

試料	基板へのはり付き具合	走行耐久性
#13	完全にはりついた	サンプル得られず
#14	同上	同上
#15	一部はりつける	90万パス
#16	はり付きなし	100万パス以上
#17	同上	同上
#18	同上	同上

● 13、14：比較試料

15 ~ 18 : 本発明の試料

【発明の効果】

上記の各結果から明らかなように、本発明による非磁性層（下塗層）を設けた磁気記録材料は走行耐久性に優れ、且つ磁性層を設ける場合、バック面の下塗層が基体等へのはり付きを生ぜず、支持体の耐熱変形性が改良されていることがわかる。

並此奉8頁第14行目

- (1) 明細第5頁14行目、「約18～250」を「約18～1000」と補正する。
- (2) 同第7頁下から12～9行目、「1が好ましいが、・・・使用することができる。」を「1が好ましい」と補正する。
- (3) 同第9頁2行目、「日本」を削除する。
- (4) 同第11頁下から5行目、「磁性剤」を「非磁性剤」と補正する。
- (5) 同第17頁8行目、「600Hz」を「600r.p.m.」と補正する。

特許庁
63. 4. 1
出願第二号